

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-054268

(43)Date of publication of application : 23.02.1990

(51)Int.Cl.

G03F 7/031

C08F 2/48

(21)Application number : 63-205903

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 19.08.1988

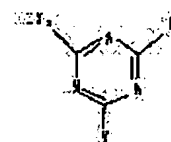
(72)Inventor : KITA NOBUYUKI

## (54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

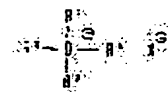
### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the high-sensitivity photopolymerizable compsn. useful for photosensitive microcapsules used for master plates for printing, resist for forming printed circuit boards, etc., by combining specific three sensitizers.

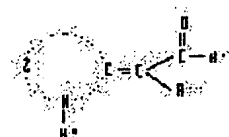
**CONSTITUTION:** The compds. expressed by the formulas I, II and III are combined as a photopolymn. initiator. In the formula, X denotes a halogen atom; Y denotes -CH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, etc.; R denotes an alkyl group, aryl group, etc.; n denotes 1 to 3 integer. In the formula II, R<sub>1</sub> to R<sub>4</sub> denote an alkyl group, aryl group, etc.; X<sup>+</sup> denotes an alkaline metal or quaternary ammonium; R<sub>5</sub> to R<sub>8</sub> denote hydrogen, alkyl group, etc. In the formula III, Z denotes a nonmetallic atom group necessary for forming a heterocyclic nucleus of a 5-membered ring contg. nitrogen; R<sub>9</sub> denotes an alkyl group; R<sub>10</sub> denotes an alkyl group, aryl group, etc.; R<sub>11</sub> denotes hydrogen, etc. The high-sensitivity photopolymerizable compsn. usable for applications such as the master plates for printing and the resist for forming the printed circuit boards in particular is obtd. in this way.



(I)



(II)



(III)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-54268

⑤Int. Cl.<sup>8</sup>G 03 F 7/031  
C 08 F 2/48

識別記号

MDH

庁内整理番号

7267-2H  
8215-4J

⑬公開 平成2年(1990)2月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑭発明の名称 光重合性組成物

⑯特 願 昭63-205903

⑰出 願 昭63(1988)8月19日

⑱発 明 者 喜 多 信 行 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式  
会社内⑲出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社

⑳代 理 人 弁理士 中 村 稔 外7名

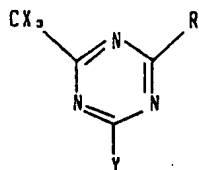
## 明 細 書

1. 発明の名称 光重合性組成物

2. 特許請求の範囲

活性光線により光重合が可能な少なくとも1個のエチレン性不飽和基をもつ単量体と光重合開始剤と、必要とするならば線状有機高分子重合体とを含む光重合性組成物において、光重合開始剤として

(a) 少なくとも1種の下記一般式(I) :

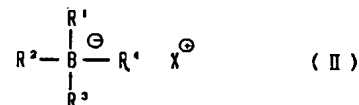


(I)

(Xはハロゲン原子を表わす。Yは -CX<sub>3</sub>、-NH<sub>2</sub>、-NHR'、-NR<sub>2</sub>' 又は -OR' を表わす。ここでR'はアルキル基又はアリール基を表わす。またRはアルキル基、アリール基、-CX<sub>3</sub>基又は -CH=CH- $\rightarrow$ R'' を表わす。ここでR''はアリー

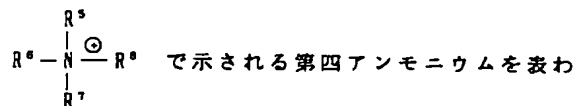
ル基又は複素環基を、nは1~3の整数を表わす。)

(b) 少なくとも1種の下記一般式(II) :



(II)

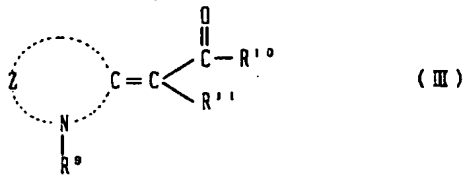
(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は同じでも異っていてもよく、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アルケニル基、アリサイクリック基、アリル基又は複素環基を表わし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> はその2個以上の基が結合している環状構造であってもよい。ただしR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> のうち少なくとも1つは、アルキル基である。X<sup>⊖</sup> はアルカリ金属又は



す。ここでR<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> および R<sup>8</sup> は同じであっても異っていてもよく水素、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アル

ケニル基、アルキニル基、アリサイクリック基又はアリル基を表わす。)、および

(c) 少なくとも1種のビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン又は下記一般式(Ⅲ)：



(Zは窒素を含む5員環の複素環核を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、該複素環はS、Se又はOのいずれかを異項原子として含有し、かつ縮合環となっている。R<sup>0</sup>はアルキル基を表わす。R<sup>10</sup>はアルキル基、アリール基またはチ

ニル基を表わす。R<sup>11</sup>は水素又は $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}^{10}$ を表わす。)の組み合わせを用いることを特徴とする光重合性組成物。

物を適当な皮膜となし、所望の画像の陰画を通して活性光線の照射を行い、適当な溶媒により未感光部のみを除去する(以下単に現像とよぶ。)ことにより所望の光重合画像を形成させることができる。このタイプの感光性組成物は印刷板、ブルーフ、ドライレジスト、塗料、UVインキ、転写記録材料やマイクロレジスト等の感光剤として極めて有用である。

従来より、重合可能なエチレン性不飽和化合物の光重合開始剤として、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ミヒラーケトン、アンスラキノ、アクリジン、フェナジン、ベンゾフェノン、2-エチルアンスラキノ等が代表的なものとして知られている。しかしながらこれらの開始剤は、実用上必ずしも十分な光重合開始能力を示さず、光照射による画像形成には多くの時間を要した。この欠点を改良するために通常ラジカル発生剤に光吸収剤を組み合わせることが提案されている。たとえば本発明の一般式(Ⅰ)で表わされるS-トリアジン化合物のトリクロロメチル

### 3. 発明の詳細な説明

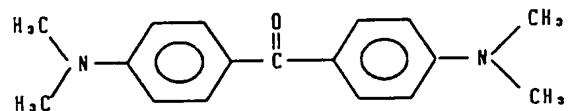
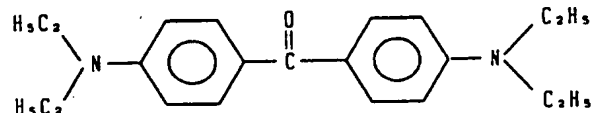
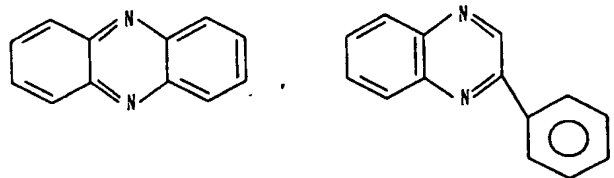
#### 〔産業上の利用分野〕

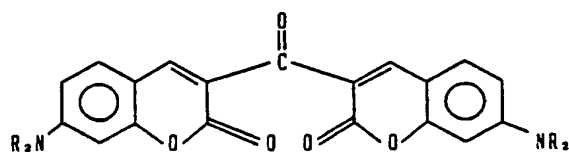
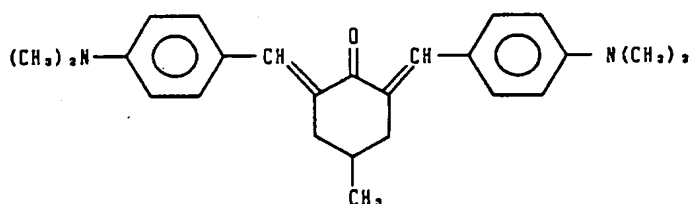
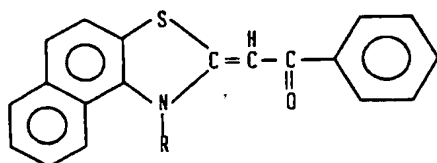
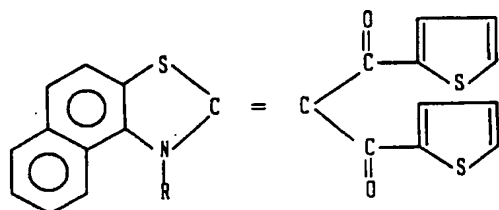
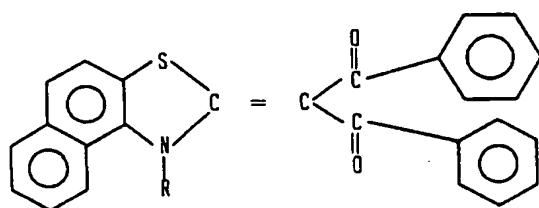
本発明は不飽和単量体と光重合開始剤と有機顔料化合物とを含み、さらに必要により線状有機高分子重合体を含む光重合性組成物に関し、特に印刷用原版の作製、プリント基板作製用レジストまたはフォトマスク、白黒またはカラーの転写発色用シートや発色シート作製などの用途に用いることのできる高感度な光重合性組成物に関するものである。

#### 〔従来の技術〕

重合可能なエチレン性不飽和化合物と、光重合開始剤と、更に必要に応じて適当な皮膜形成能を有する線状有機高分子重合体、熱重合防止剤等を混和させたものを感光性組成物として写真的手法によって画像複製を行なう方法は現在広く知られるところである。すなわち特公昭35-5093号公報、特公昭35-8495号公報等に記載される様に該感光性組成物は活性光線の照射により光重合を起し、不溶化する。従って、感光性組成

化合物に、特公昭59-28328号公報に示される芳香族チアゾール化合物、特開昭54-151024号公報に示されるメロシアン色素、特開昭58-40302号公報に示される芳香族チオビリリウム塩や芳香族ビリリウム塩、その他9-フェニルアクリジン、





(式中、Rはアルキル基である。)

等の光吸収剤を組み合せ、更にはこれらの組み合せにN-フェニルグリシン、2-メルカプトベンゾチアゾール、N', N'-ジメチルアミノ安息香酸エチル等の水素供与体等と組み合わせることによって、優れた光重合開始能力を示すことが知られている。しかしこれらのラジカル発生剤と光吸収剤との組み合わせでは実用系で用いた場合必ずし

も感度的には満足するものではなく、長時間の露光を必要としたりあるいは強力な光源を必要とした。

〔発明が解決しようとする課題〕

従って本発明は、より高感度な印刷用原版、プリント基板作製用レジストまたはフォトマスク、白黒またはカラーの転写発色用シートや発色シートに用いる感光性マイクロカプセルに有用な光重合性組成物を提供することを目的とする。

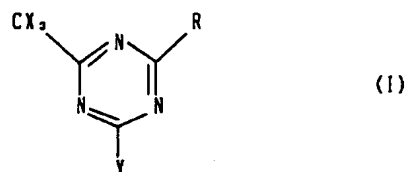
〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記のような技術の現状に鑑み、鋭意研究の結果、光重合性組成物において、光重合開始剤としてトリアジン系化合物、有機硼素化合物および光によってそれ自体で重合を開始する能力を有している特定の増感剤の3者を用いることによって、より優れた光重合開始能力を示すことができるという知見を得、これに基づき、本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、活性光線により光重合が可能な少なくとも1個のエチレン性不飽和基をもつ

単量体と光重合開始剤と、必要とするならば線状有機高分子重合体とを含む光重合性組成物において、光重合開始剤として

(a) 少なくとも1種の下記一般式(I)：

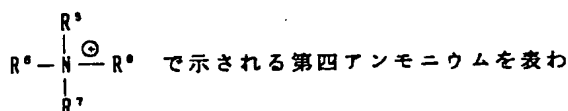


(Xはハロゲン原子を表わす。Yは-CX<sub>3</sub>、-NH<sub>2</sub>、-NHR'、-NR<sub>2</sub>'又は-OR'を表わす。ここでR'はアルキル基又はアリール基を表わす。またRはアルキル基、アリール基、-CX<sub>3</sub>基又は-CH=CH-R''を表わす。ここでR''はアリール基又は複素環基を、nは1~3の整数を表わす。)

(b) 少なくとも1種の下記一般式(II)：

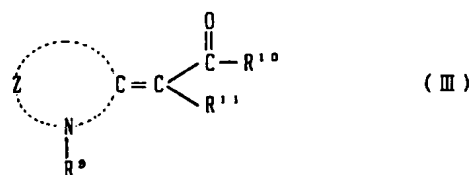


( $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は同じでも異っていてもよく、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アルケニル基、アリサイクリック基、アリル基又は複素環基を表わし、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  はその2個以上の基が結合している環状構造であってもよい。ただし  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  のうち少なくとも1つは、アルキル基である。 $X^\oplus$  はアルカリ金属又は



す。ここで  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  は同じであっても異っていてもよく水素、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アルケニル基、アルキニル基、アリサイクリック基又はアリル基を表わす。)、および

(c) 少なくとも1種のビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン又は下記一般式(Ⅲ)：



(Zは窒素を含む5員環の複素環核を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、該複素環はS、Se又はOのいずれかを異項原子として含有し、かつ縮合環となっている。 $R^9$ はアルキル基を表わす。 $R^{10}$ はアルキル基、アリール基またはチェ

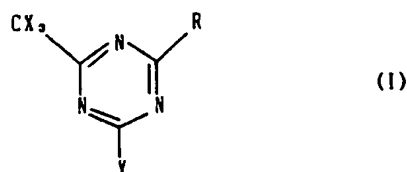
ニル基を表わす。 $R^{11}$ は水素又は  $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R^{10}$  を表わす。)の組み合わせを用いることを特徴とする光重合性組成物である。

本発明に使用される「活性光線により光重合が可能な少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する単量体」は、常圧で沸点100℃以上の、少なくとも1分子中に1個、より好ましくは2個以上の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有する分子量10,000以下のモノマー又はオリゴマー

である。このようなモノマー又はオリゴマーとしては、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能のアクリレートやメタクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリ(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多価アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-8037号、特開昭51-37193号各公報に記載されているようなウレタンアクリ

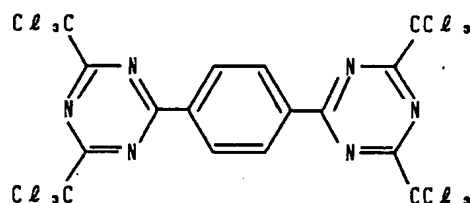
レート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。さらに日本接着協会誌 Vol. 20、No. 7、300～308ページに光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

本発明で用いる一般式(I)



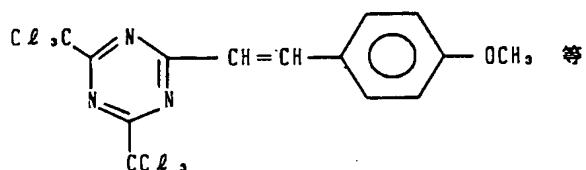
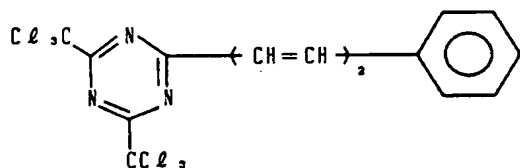
で表わされる化合物としては、2, 4, 6-トリ(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-アセチルフェニル)-4, 6-ビス(トリ

クロルメチル) -S-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロルメチル) -S-トリアジン、

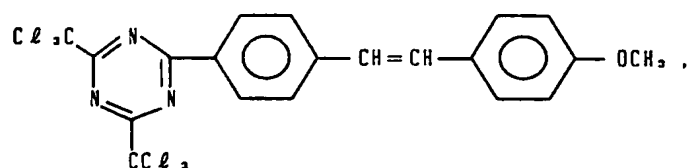
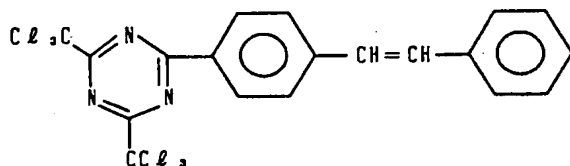


や若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42、2924(1969)記載の化合物、たとえば、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロルメチル) -S-トリアジン、2-(p-クロルフェニル) -4, 6-ビス(トリクロルメチル) -S-トリアジン、2-(p-トリル) -4, 6-ビス(トリクロルメチル) -S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル) -4, 6-ビス(トリクロルメチル) -S-トリアジン、2-(2', 4'-ジクロルフェニル) -4, 6-ビス(トリクロルメチル) -S-トリアジン等が挙げられる。その

他、英国特許 1388492号明細書記載の化合物、たとえば、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロルメチル) -S-トリアジン、2-(p-メチルスチリル) -4, 6-ビス(トリクロルメチル) -S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル) -4, 6-ビス(トリクロルメチル) -S-トリアジン等、特開昭53-133428号公報記載の化合物、たとえば、2-(4-メトキシナフト-1-イル) -4, 6-ビストリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシナフト-1-イル) -4, 6-ビストリクロルメチル-S-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル) -ナフト-1-イル] -4, 6-ビストリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4, 7-ジメトキシナフト-1-イル) -4, 6-ビストリクロルメチル-S-トリアジン、2-(アセナフト-5-イル) -4, 6-ビストリクロルメチル-S-トリアジン等、特公昭59-1281号公報記載の化合物、たとえば

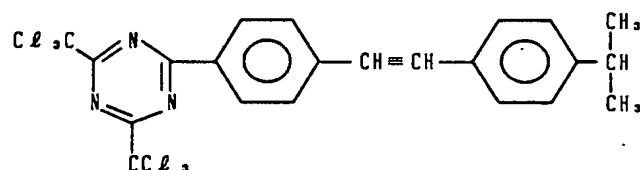
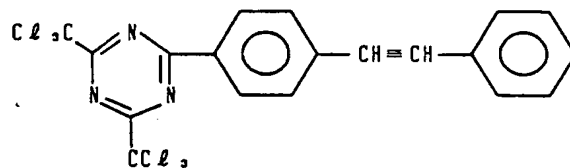


独国特許3337024号明細書記載の化合物たとえば、



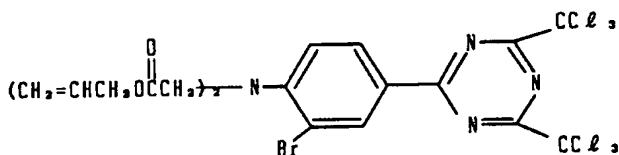
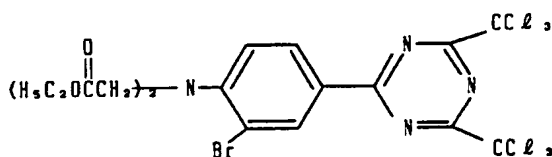
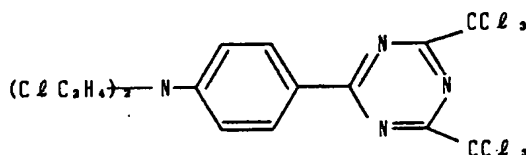
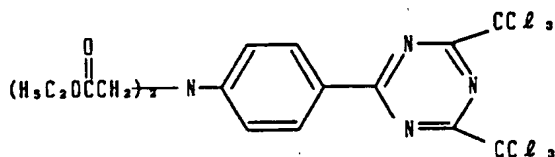
等

特開昭62-58241号公報記載の化合物、たとえば



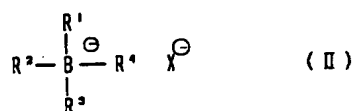
等や、

特開昭63-153542号公報記載の化合物、  
たとえば



等をあげることが出来る。

本発明で用いられる一般式 (II)

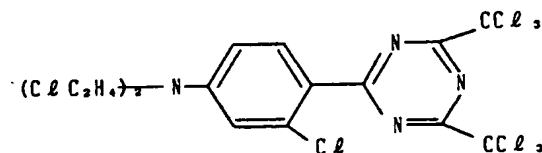
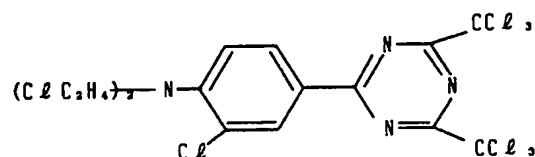
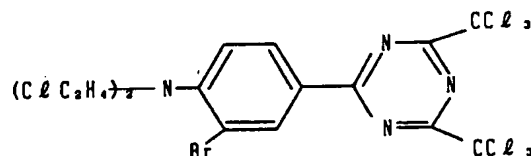
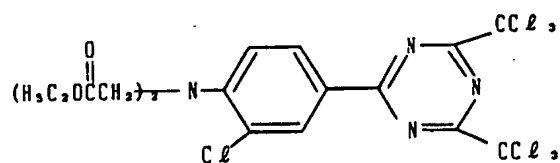


で表わされる化合物としては、式中の  $R^1 \sim R^4$  が炭素数 1～18 のものが好ましい。特に好ましいものは炭素数 1～6 のアルキル基、フェニル基、置換フェニル基及びベンジル基である。  $X^{\ominus}$  はア

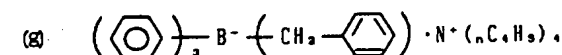
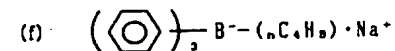
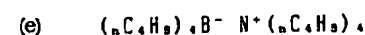
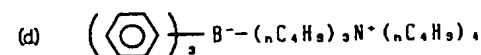
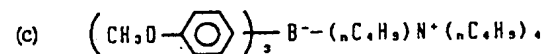
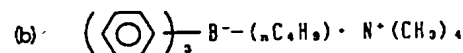
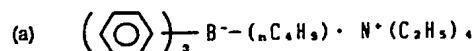
ルカリ金属又は  $R^5 - N^{\ominus} - R^6$  で、特に  $R^5 \sim R^6$

としては炭素数 1～6 のアルキル基が好ましい。

一般式 (II) で表わされる具体的な化合物とし



ては



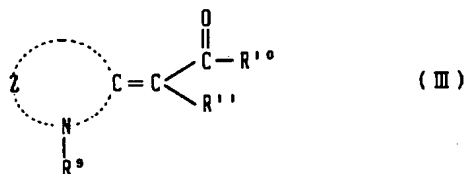
等をあげることが出来る。

本発明で用いられるビス (ジアルキルアミノ) ベンゾフェノンとしては 4, 4' -ビス (ジメチ



ルアミノ) ベンゾフェノン、4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、4, 4'-ビス (ジプロピルアミノ) ベンゾフェノン等をあげる事が出来る。

本発明で用いられる一般式 (Ⅲ)



で表わされる化合物としては、 $R^9$  がアルキル基 (たとえばメチル基、エチル基、プロピル基など) 又は置換アルキル基 (たとえば2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、2-カルボメトキシエチル基、ベンジル基、フェネチル基、 $p$ -スルホフェネチル基、 $p$ -カルボキシフェネチル基、ビニルメチル基な

レナゾール、5-クロロベンゾセレンアゾール、6-メチルベンゾセレンアゾール、6-メトキシベンゾセレンアゾールなど)、ナフトセレンアゾール類 ( $\alpha$ -ナフトセレンアゾール、 $\beta$ -ナフトセレンアゾールなど)、ベンゾオキサゾール類 (ベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾールなど)、ナフトオキサゾール類 ( $\alpha$ -ナフトオキサゾール、 $\beta$ -ナフトオキサゾールなど) であるものをあげる事が出来る。

これらの光重合開始剤の使用濃度は通常わずかなものであり、不適当に多い場合には有効光線の遮蔽等好ましくない結果を生じる。本発明における光重合開始剤の組み合わせの合計量は光重合可能なエチレン性不飽和化合物と必要とするなら線状有機高分子重合体との合計に対して0.01重量%から20重量%の範囲で充分であり、更に好ましくは1重量%から10重量%で良好なる結果を得る。また前記の一般式 (I) の化合物、一般式 (II) の化合物とビス (ジアルキルアミノ) ベン

ゾフェノンは一般式 (III) の化合物の全光重合開始剤に対する割合は、それぞれ60~100重量%、10~60重量%および30~70重量%であることが望ましい。

更に本発明で用いる光重合開始剤に必要に応じてN-フェニルグリシン、2-メルカプトベンゾチアゾール、N, N'-ジアルキル安息香酸アルキルエステル等の水素供与性化合物を与えることによって更に光重合開始能力を高めることができる。

本発明において必要に応じて添加する「線状有機高分子重合体」としては当然光重合可能なエチレン性不飽和化合物と相溶性を有しているものを選択しなければならない。光重合可能なエチレン性不飽和化合物と相溶性のある線状有機高分子重合体である限り、どれを使用しても構わないが、望ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とする様な線状有機高分子重合体を選択すべきである。線状有機高分子重合体は、該組成物の皮膜形成剤としてだけではなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤等、使用される現像剤に応じて

使用される。たとえば水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能となる。この様な線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有する付加重合体、たとえばメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等があり、また同様に側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体がある。この他水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたもの等が有用である。この他に水溶性線状有機高分子重合体としてポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度をあげるためにアルコール可溶性ナイロンや2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。これらの線状有機高分子重合体は全組成中に任意な量、例えば光重合可能なエチレン性不飽和基を有する単量体100重量部当たり、100~900重量部の割合で混和させることができるが、90重量%を超

えることは形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。

さらに本発明においては以上の基本成分の他に光重合性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカタコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等があげられる。また、場合によっては、硬化皮膜の物性を改良する目的で無機充てん剤を加えてもよい。

本発明の光重合性組成物は、例えば、2-メトキシエタノール、2-メトキシエチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3-

メトキシプロパノール、3-メトキシプロピルアセテート、メチルエチルケトン、エチレンジクロライドなどの適当な溶剤の単独またはこれらを適当に組合せた混合溶媒に溶解して支持体上に塗設することができる。その被覆量は乾燥後の重量で約0.1g/m<sup>2</sup>~約10g/m<sup>2</sup>の範囲が適当であり、より好ましくは0.5~5g/m<sup>2</sup>である。

さらにまた、本発明の光重合性組成物は、所期の目的を達成するための公知の他の添加剤(例えば、焼出し剤等)を含み得る。

上記支持体としては、寸度的に安定な板状物が用いられる。このような寸度的に安定な板状物としては、従来印刷版の支持体として使用されたものが含まれ、それらを好適に使用することができる。かかる支持体としては、紙、プラスチック(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど)がラミネートされた紙、例えばアルミニウム(アルミニウム合金も含む。)、亜鉛、銅などのような金属の板、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、

酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記の如き金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが含まれる。これらの支持体のうち、アルミニウム板は寸度的に著しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。更に、特公昭48-18327号公報に記されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。

また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、珪酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、磷酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。また、米国特許第2,714,066号明細書に記載されている如く、砂目立てしたのちに珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理されたアルミニウム板、特公昭47-512

5号公報に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理したのちに、アルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬処理したものも好適に使用される。上記陽極酸化処理は、例えば、磷酸、クロム酸、硫酸、硼酸等の無機酸、若しくは稼酸、スルファミン酸等の有機酸またはこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

また、米国特許第 3,658,662号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。

更に特公昭46-27481号公報、特開昭52-58602号公報、特開昭52-30503号公報に開示されているような電解グレインを施した支持体と、上記陽極酸化処理及び珪酸ソーダ処理を組合せた表面処理も有用である。

更には、特開昭56-28893号公報に開示されているような、ブラシグレイン、電解グレイン、陽極酸化処理さらに珪酸ソーダ処理を順に行ったものも好適である。

灯などのような紫外線に富んだ光源を用いて画像露光し、現像液で処理して感光層の未露光部を除去し、最後にガム液を塗布することにより印刷版が得られる。上記現像液として好ましいものは、ベンジルアルコール、2-フェノキシエタノール、2-ブトキシエタノールのような有機溶媒を少量含むアルカリ水溶液であり、例えば米国特許第3,475,171号及び同3,615,480号に記載されているものを挙げることができる。

更に、特開昭50-26601号、特公昭56-39464号、同56-42860号の各公報に記載されている現像液も上記感光性プレートの現像液として優れている。

以下実施例をもって本発明を説明するが本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例1

厚さ0.30mmのアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液とを用いその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間

更にこれらの処理を行った後に、水溶性の樹脂、たとえばポリビニルフォスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体及び共重合体、ポリアクリル酸等を下塗りしたものも好適である。

これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とするために施されるものであるが、その上に設けられる光重合性組成物と支持体との間の有害な反応を防ぐため、更には感光層の密着性の向上等のために施されるものでもある。

支持体上に設けられた光重合性組成物の層の上には、空気中の酸素による重合禁止作用を完全に防止するため、例えばポリビニルアルコール、特にケン化度99%以上のポリビニルアルコール、酸性セルロース類などのような酸素遮断性に優れたポリマーよりなる保護層を設けてもよい。この様な保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号、特公昭55-49729号公報に詳しく記載されている。

本発明の光重合性組成物を支持体上に設けた感光性プレートをメタルハライドランプ、高圧水銀

浸漬してエッチングした後、流水で水洗後20% HNO<sub>3</sub>で中和洗浄し、次いで水洗した。これをV<sub>a</sub> = 12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で160クーロン/dm<sup>2</sup>の陽極時電流量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、0.6μ(R<sub>a</sub>表示)であった。ひきつづいて30%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中に浸漬し50℃で2分間デスマットした後、20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中、電流密度2A/dm<sup>2</sup>において厚さが2.7g/m<sup>2</sup>になるように2分間陽極酸化処理した。

このように処理されたアルミニウム板上に、下記組成の光重合性組成物からなる感光液を乾燥塗布重量が1.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で2分間乾燥させ感光性プレートを得た。

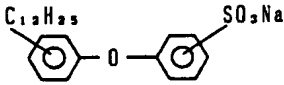
トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル	2.0g
アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(共重合モル比80/20)	2.0g
光重合開始剤	X g
銅フタロシアニン顔料	0.2g

フッ素系ノニオン界面活性剤 〔3M社製、フルオラッドFC-430 (商品名)〕	0.03g
メチルエチルケトン	20g
プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート	20g

この感光層上にポリビニルアルコール（ケン化度86.5～89モル％、重合度1,000）の3重量％の水溶液を乾燥塗布重量が2g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃/2分間乾燥させた。

このようにして得られた感光性平版印刷版上に富士写真フィルム㈱製の富士PSステップガイド（ΔD=0.15で不連続に透過濃度に変化するグレースケール）を密着させ、その上に380nm以下の光をカットするフィルターフィルムを置いて、その上から露光した。光源は100Wの高圧水銀灯で、フィルターを通過した後での版面での光強度は0.01mW/cm<sup>2</sup>であった。感度としてはプレートを現像した後グレースケールの6段目が残存している時の露光量を、実用感度として表示した。

現像は、下記の現像液に25℃、1分間浸漬しに行った。

1Kケイ酸カリウム	30g
水酸化カリウム	15g
	3g
水	1000g

光重合開始剤の組み合わせを変えたときの感度の結果を表1に示す。

表 1

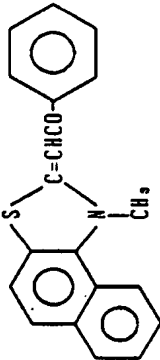

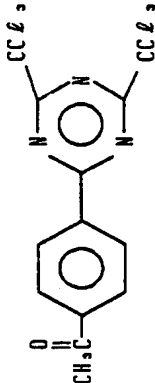
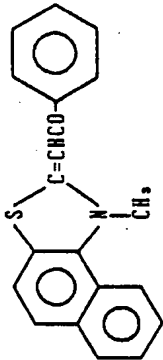
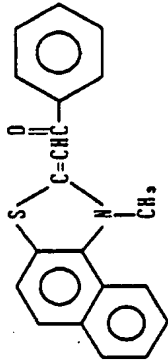
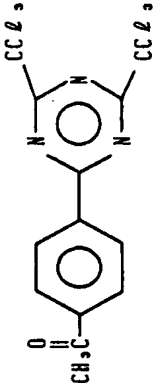
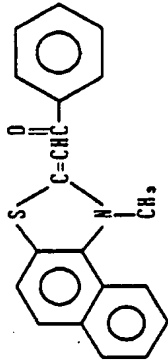
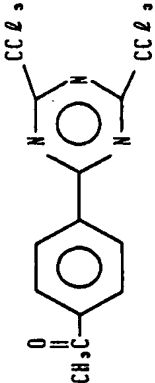
開 始 剤	実用感度, mJ/cm <sup>2</sup>
<div>0.1g</div> <div></div> <div>0.1g</div> <div></div> <div>0.1g</div> <div></div>	0.2
<div>0.1g</div> <div></div> <div>0.1g</div> <div></div> <div>0.2g</div> <div></div>	15.2
<div>0.1g</div> <div></div> <div>0.2g</div> <div></div>	0.6

表 1 (続き)

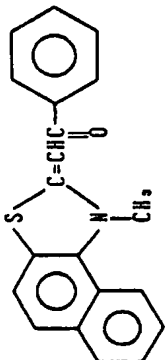
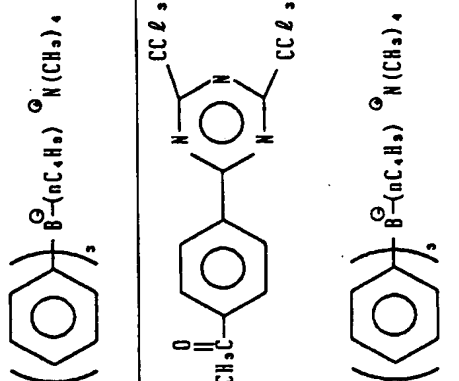
	開 始 剤	実用感度 mJ/cm <sup>2</sup>
比較例 3	 0.1g	4.5
比較例 4	 0.1g	∞

表 1 に示すように、光重合開始剤として、単独で、用いた場合や 2 つの組合せで用いた場合に比較して、本発明の 3 つの組合せで用いることによって感度は 3 倍以上高くなることが判明した。

実施例 2 ~ 7

実施例 1 の開始剤の代りに他の開始剤を用いたときの感度の結果を表 2 に示す。その他は実施例 1 と同様に行なった。

表 2

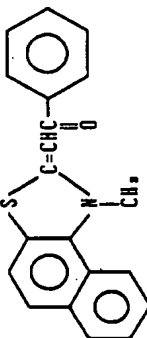
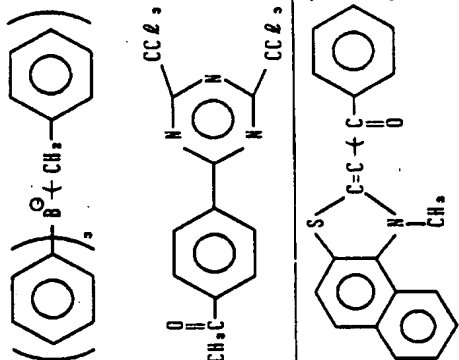
	開 始 剤	実用感度 mJ/cm <sup>2</sup>
実施例 2	 0.1g	0.1
実施例 3	 0.1g	0.1

表 2 (続き)

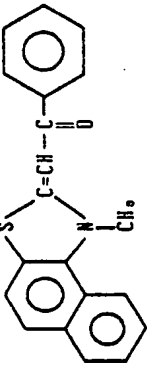
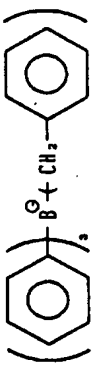
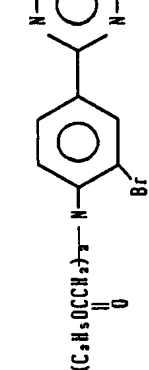
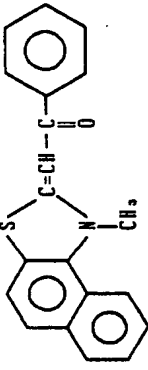
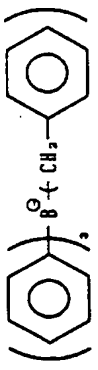
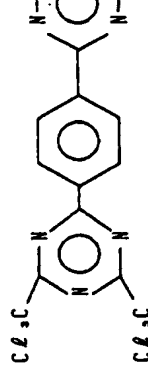
実施例	開 始 剤	実用感度, aJ/cm <sup>2</sup>
4	 0.1g	0.3
	 0.1g	
	 0.1g	
5	 0.1g	0.2
	 0.1g	
	 0.1g	

表 2 (続き)

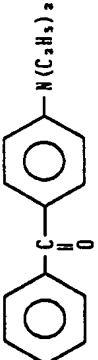
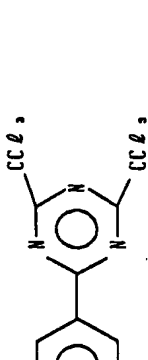
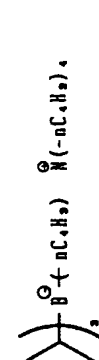
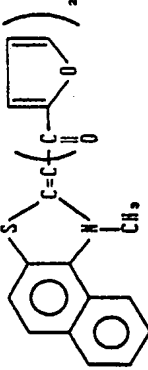
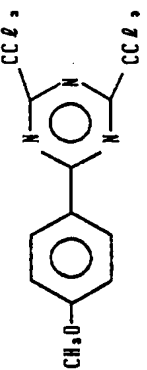
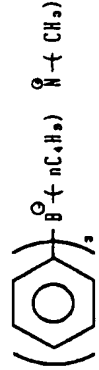
実施例	開 始 剤	実用感度, aJ/cm <sup>2</sup>
6	 0.1g	0.1
	 0.1g	
	 0.02g	
7	 0.1g	0.3
	 0.1g	
	 0.1g	

表2のごとく3種の光重合開始剤を組み合わせることによって高感度になることが判明した。

〔発明の効果〕

本発明の光重合性組成物は極めて高感度である。